

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Keiko SHIRAISHI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER FOR FORMING IMAGE, METHOD FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE, METHOD FOR FIXING TONER IMAGE, IMAGE FORMING METHOD AND PROCESS CARTRIDGE USING THE TONER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-032687	February 10, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman P. Oblon

Registration No. 24,618

James D. Hamilton

Registration No. 28,421

James D. Hamilton

Registration No. 28,421

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-032687
Application Number:

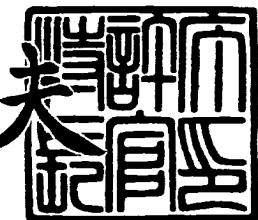
[ST. 10/C] : [JP2003-032687]

出願人 株式会社リコー
Applicant(s):

2003年11月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康



出証番号 出証特2003-3097086

【書類名】 特許願
【整理番号】 0209486
【提出日】 平成15年 2月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G
【発明の名称】 画像形成用トナー及び定着方法
【請求項の数】 19
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 白石 桂子
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 澤田 豊志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 長山 将志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 倉本 信一
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 青木 三夫
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 長谷川 久美
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 朱 冰

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117044

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成用トナー及び定着方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、離型剤、及び金属材料を含有するトナーにおいて、結着樹脂が結晶性を有するポリエステル樹脂と非晶性樹脂とを含有し、金属材料が飽和磁化 50 emu/g 以下の黒色金属材料であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】 金属材料の L^* 値が 15 以下、 a^* 値及び b^* 値がそれぞれ $-1.0 \sim +1.0$ であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー。

【請求項 3】 金属材料がチタンを含有する酸化鉄化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のトナー。

【請求項 4】 チタンを含有する酸化鉄化合物が、チタン成分を Ti 原子換算で Fe 原子に対して $10 \sim 45$ 重量% 含有することを特徴とする請求項 3 記載のトナー。

【請求項 5】 金属材料の比表面積が $1.5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 6】 金属材料の真比重が $4.0 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 7】 金属材料の含有量が結着樹脂 100 重量部に対して $10 \sim 50$ 重量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 8】 トナーの粉末 X 線回折装置による X 線回折パターンにおいて、少なくとも $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の位置に回折ピークが存在することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 9】 非晶性樹脂が主としてポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 10】 結晶性を有するポリエステル樹脂の含有量が結着樹脂の 50 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のトナー。

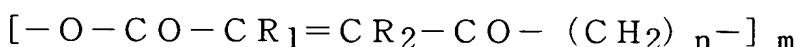
【請求項 11】 結晶性を有するポリエステル樹脂の融点が、 $80 \sim 130$

℃であることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項12】 結晶性を有するポリエステル樹脂の粉末X線回折装置によるX線回折パターンにおいて、少なくとも $2\theta = 19 \sim 20^\circ$ 、 $21 \sim 22^\circ$ 、 $23 \sim 25^\circ$ 、 $29 \sim 31^\circ$ の位置に回折ピークが現れることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項13】 結晶性を有するポリエステル樹脂が下記一般式(1)で表される脂肪族系ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載のトナー。

一般式(1)



(一般式(1)中、n、mは繰返し単位の数、R₁、R₂は炭化水素基を表す。)

【請求項14】 非晶性樹脂のガラス転移温度が40～70℃であり、F_{1/2}温度が120～160℃であることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項15】 離型剤の融点が70～90℃であることを特徴とする請求項1～14のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項16】 トナーの体積平均粒径が2.5～10μmであること特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項17】 請求項1～16のいずれか一項に記載のトナーを充填したトナー容器。

【請求項18】 請求項1～16のいずれか一項に記載のトナーを使用して形成された記録材上のトナー像を、トナー像と接触する側の定着ローラの厚みが1.0mm以下、2本のローラ間に加える面圧(ローラ荷重/接触面積)が1×10⁵Pa以下の定着装置で定着することを特徴とする定着方法。

【請求項19】 像担持体上に形成した静電潜像を現像する画像形成方法において、トナーが請求項1～16のいずれか一項に記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像形成用のトナー、その定着方法及び画像形成方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

乾式現像方式で用いられている定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、加熱ヒートローラ方式が広く一般に用いられている。近年はトナーの低温定着化による省エネルギー化を図るため、定着時にトナーに与えられる熱エネルギーは小さくなる傾向にある。1999年度の国際エネルギー機関（IEA）のDSM（Demand-side Management）プログラム中には、次世代複写機の技術調達プロジェクトが存在し、その要求仕様が公表され、30cpm以上の複写機については、待機時間が10秒以内、待機時の消費電力が10～30ワット以下（複写速度で異なる）とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネ化の達成が要求されている。

【0003】

この要求を達成するための方法の一つとして、加熱ヒートローラ等の定着部材を低熱容量化させて、トナーの温度応答性を向上させる方法が考えられるが、十分満足できるものではない。前記要求を達成し待機時間を極小にするためには、トナー自体の定着温度を下げ、使用可能時のトナー定着温度を低下させることが必須の技術的達成事項であると考えられる。

【0004】

このような低温定着化に対応すべく、結着樹脂中にガラス転移温度でシャープメルト性を有する特定の非オレフィン系結晶性重合体や、結晶性ポリエステルを用いる試みがある。

しかし、これらシャープメルト性を有するものを混練する場合、溶融粘度が極端に低くなり、着色剤や離型剤の微分散化を妨げやすい。着色剤の分散不均一は、着色度低下となり、高濃度の画像が得られなかったり、フルカラートナーでは鮮明な画像が得られなかったりする。また、着色剤がカーボンなどの低抵抗の物質では、分散状態が悪いとトナーの抵抗を下げ、現像性の悪化による地肌汚れや、転写性の悪化によるベタ部の濃度むら等が発生する。また、離型剤の分散不均

一は、トナー表面へのワックス存在確率を高め、着色剤不均一と同様に現像性の悪化による問題を生じる。更に、経時において、二成分現像剤の場合のキャリアや一成分現像剤の場合の帯電ローラやブレードへの、離型剤融着によるさまざまな問題を生じ、耐久性が悪化しやすい。

【0005】

また、結晶性を有する樹脂は通常使用される結着樹脂とは非相溶である場合がほとんどであり、さらにカーボンや顔料などの着色剤を取り込まないため、この樹脂の分散性の悪さによっても着色剤の分散性をさらに悪化させやすい。

【0006】

近年のように小粒径化が進んだ状態では、トナー構成材料の分散不均一による問題が、より顕著となる。

結晶性を有するポリエステル樹脂の使用は、ある量以上では分散性だけでなく、耐オフセット性や保存性、粉碎性の点でも問題を生じやすい。

離型剤として使われるワックスが、含有量に対して離型性と分散性の関係が相反するのと同様に、結晶性を有するポリエステル樹脂も、含有量に対して低温定着性と分散状態が相反する関係となる。

【0007】

そこで、すでに本発明者らは、結晶性を有するポリエステル樹脂を含有し、このシャープメルト性を効率よく発現する技術について出願している（特許文献1、特許文献2参照。）。

この技術では、さらなる低温定着トナーを得ようとした場合、結晶性を有するポリエステル樹脂について相反する関係の中で調整をすることになり、更なる低温定着化には結晶性を有するポリエステル樹脂の含有量や特性で調整するには限界がある。

【0008】

分散不均一を改良する技術としては、サブミクロンサイズの結晶性を有する樹脂粒子を、非晶性樹脂や離型剤などのその他の構成材料の微粒子とともに凝集させてトナー化する試みがある（特許文献3参照。）。

結晶性ポリエステルの効果を効率よく発現するにはある程度の分散径が必要で

あり、この場合にも結晶性を有する樹脂について相反する関係の中で調整することになり、更なる低温定着化に限界がある。

このようにさらなる低温定着トナーを得ようとした場合、結晶性を有する樹脂の含有以外の技術が必要となる。

【0009】

以前からモノクロトナーの場合、着色剤としてカーボンブラックを使用することが一般的であるが、磁性トナーの場合には、磁性体を着色剤として兼ねる場合があり、そのようなトナーはカーボンブラックを使用するよりも低温で定着するトナーが得られている。これは、磁性体の主要構成材料である金属材料がカーボンブラックに比べて熱伝導率が高いことによると考えられる。

【0010】

しかし、磁性体の含有は磁性一成分トナーとしての使用には問題ないが、非磁性トナーへの含有はキャリアとの付着力を高めて現像性を低下させる。問題ない磁化値にするためには、含有量を減らすという手段があるが、少ない含有量では低温定着化への効果が発現されない。

また、安全性の点から、できればカーボンブラックの使用はなくしたいところである。

【0011】

【特許文献1】

特願2002-276127号

【特許文献2】

特願2002-270800号

【特許文献3】

特開2000-108018号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来以上の低温定着性で、耐オフセット性や保存性に問題がなく、長期の使用においても地肌汚れやトナー飛散がおきず、良好な画像を得ることができるトナーを提供することであり、低熱容量の定着装置に適した低温定

着性のトナー、安全性に問題のないトナーを提供することである。

さらに、かかるトナーを用いた定着方法及び画像形成方法を提供する。

【0013】

【課題を解決するための手段】

熱伝導率の高い金属材料でトナー中に含有しても現像性に影響がなく、しかも着色力も高い材料を見出し、これを結晶性を有する樹脂を含有するトナーの着色剤として使用すると、格段に優れた低温定着性を示し、結晶性を有する樹脂の分散性に影響する不具合を抑制できることを見出し、本発明に到達した。

【0014】

すなわち、本発明は下記（1）～（19）よりなる。

- (1) 少なくとも結着樹脂、離型剤、及び金属材料を含有するトナーにおいて、結着樹脂が結晶性を有するポリエスチル樹脂と非晶性樹脂とを含有し、金属材料が飽和磁化 50 emu/g 以下の黒色金属材料であることを特徴とするトナー。
- (2) 金属材料の L^* 値が 15 以下、 a^* 値及び b^* 値がそれぞれ $-1.0 \sim +1.0$ であることを特徴とする（1）記載のトナー。
- (3) 金属材料がチタンを含有する酸化鉄化合物であることを特徴とする（1）又は（2）記載のトナー。
- (4) チタンを含有する酸化鉄化合物が、チタン成分を Ti 原子換算で Fe 原子に対して $10 \sim 45$ 重量% 含有することを特徴とする（3）記載のトナー。
- (5) 金属材料の比表面積が $1.5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする（1）～（4）のいずれか一項に記載のトナー。
- (6) 金属材料の真比重が $4.0 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする（1）～（5）のいずれか一項に記載のトナー。
- (7) 金属材料の含有量が結着樹脂 100 重量部に対して $10 \sim 50$ 重量部であることを特徴とする（1）～（6）のいずれか一項に記載のトナー。

【0015】

- (8) トナーの粉末X線回折装置によるX線回折パターンにおいて、少なくとも $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の位置に回折ピークが存在することを特徴とする（1）～

(7) のいずれか一項に記載のトナー。

(9) 非晶性樹脂が主としてポリエステル樹脂であることを特徴とする (1)

～ (8) のいずれか一項に記載のトナー。

(10) 結晶性を有するポリエステル樹脂の含有量が結着樹脂の 50 重量%以下であることを特徴とする (1) ～ (9) のいずれか一項に記載のトナー。

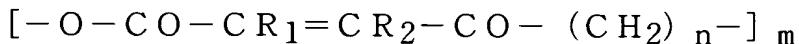
【0016】

(11) 結晶性を有するポリエステル樹脂の融点が、 80 ～ 130 °C であることを特徴とする (1) ～ (10) のいずれか一項に記載のトナー。

(12) 結晶性を有するポリエステル樹脂の粉末 X 線回折装置による X 線回折パターンにおいて、少なくとも $2\theta = 19 \sim 20^\circ$ 、 $21 \sim 22^\circ$ 、 $23 \sim 25^\circ$ 、 $29 \sim 31^\circ$ の位置に回折ピークが現れることを特徴とする (1) ～ (11) のいずれか一項に記載のトナー。

(13) 結晶性を有するポリエステル樹脂が下記一般式 (1) で表される脂肪族系ポリエステル樹脂であることを特徴とする (1) ～ (12) のいずれか一項に記載のトナー。

一般式 (1)



(一般式 (1) 中、 n 、 m は繰返し単位の数、 R_1 、 R_2 は炭化水素基を表す。)

(14) 非晶性樹脂のガラス転移温度が 40 ～ 70 °C であり、 $F_{1/2}$ 温度が 120 ～ 160 °C であることを特徴とする (1) ～ (13) のいずれか一項に記載のトナー。

【0017】

(15) 離型剤の融点が 70 ～ 90 °C であることを特徴とする (1) ～ (14) のいずれか一項に記載のトナー。

(16) トナーの体積平均粒径が $2.5 \sim 10 \mu m$ であること特徴とする (1) ～ (15) のいずれか一項に記載のトナー。

(17) 前記 (1) ～ (16) のいずれか一項に記載のトナーを充填したトナーコンテナ。

(18) 前記 (1) ～ (16) のいずれか一項に記載のトナーを使用して形成

された記録材上のトナー像を、トナー像と接触する側の定着ローラの厚みが1.0mm以下、2本のローラ間に加える面圧（ローラ荷重／接触面積）が $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の定着装置で定着することを特徴とする定着方法。

（19） 像担持体上に形成した静電潜像を現像する画像形成方法において、トナーが（1）～（16）のいずれか一項に記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明のトナーは、結着樹脂中に結晶性を有するポリエステル樹脂を含有するものである。

結晶性を有するポリエステル樹脂は融点を持ち、その温度において結晶転移を起こすと同時に、固体状態から急激に溶融粘度が低下し、紙などの記録媒体への定着機能を発現する。一方、非晶性樹脂は T_g から徐々に溶融粘度が低下し、定着機能を発現するまでには時間がかかる。したがって、非晶性樹脂では T_g を低くしたり分子量を低くするなどして、低い温度で溶融粘度を下げる必要があるが、保存性や耐ホットオフセット性が不十分になりやすい。しかし、結晶性を有するポリエステル樹脂を含有することにより、非晶性樹脂だけではできなかつた、保存性や耐ホットオフセット性の悪化を伴なわない溶融粘度の低下を達成できる。

【0019】

結晶性を有するポリエステル樹脂を含有するトナーでは、その融点と含有量、及び分散状態によって定着下限温度が制御される。すなわち融点は低く、含有量は多く、分散状態は悪いほうが定着下限温度は低くなる。しかし、保存性や耐ホットオフセット性への影響から、融点や含有量には限度があり、画質への影響から分散状態にも限度がある。本発明においては、飽和磁化 50 emu/g 以下の黒色金属材料を含有することにより、トナーの熱伝導率を高め、これらの限度内でさらに定着下限温度を低くすることが可能となる。

【0020】

本発明の金属材料は飽和磁化値を 50 emu/g 以下とすることにより、トナ

ーの飽和磁化をごく小さいものとすることができる、非磁性トナーとして使用した場合に、一成分現像剤の現像剤担持体や二成分現像剤のキャリアへの、磁気束縛力増加による現像性の低下の問題がない。本発明における金属材料の磁気特性は、理研電子（株）製の磁化測定装置B H U-60を用い、内径7mmφ、高さ10mmのセルに充填した材料に、磁界を10kOeまで掃引した際の履歴曲線から、飽和磁化、残留磁化及び保磁力をそれぞれ求めた。

【0021】

また、黒色金属材料であることから着色剤を兼ねることができ、導電性付与効果の高いカーボンブラックを低減、あるいはまったく含有しないことができる。その結果、トナーの低抵抗化や電荷保持能力の低下により、帶電性の低下や逆帶電トナーや弱帶電トナーの存在量が多くなることによって起こる、非画像部の地肌汚れやトナー飛散の発生という問題を生じにくい。また、安全性の点からもカーボンブラックを含有しないことがより好ましい。

【0022】

金属材料としては、Mn、Ti、Cu、Si、C類から選択された各元素の化合物、または、それらの酸化物、またはそれらの混合物が黒色となるため着色剤として使用できる。

【0023】

本発明の黒色金属材料は、黒色度を表す指標となる、CIE 1976 (L*、a*、b*) 均等知覚色空間の明度L*値が20以下、a*値及びb*値がいずれも-2.0～3.5の範囲内にあるものである。特に、L*値が15以下、a*値及びb*値がいずれも-1.0～+1.0の範囲内にあるものが、十分な着色度を得やすく好ましい。L*値、a*値及びb*値は測定用試料片の彩度(C*)を、X-Rite 938を用いて測定した。測定用試料片は、黒色顔料粒子粉末0.5gとヒマシ油1.0ccをフーバー式マーラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリヤラッカー4.5gを加え混練して塗料化し、キャストコート紙上に6mlのアプリケーターを用いて塗布することによって得た。

【0024】

本発明ではチタンを含有する酸化鉄化合物が、黒色金属材料の中でもPRT

物質を使わないことから、環境への影響を考えると好ましい。この化合物の構造としては、 Fe_2O_3 — FeTiO_3 固溶体を含有する多結晶粒子粉末であることが、黒色でありかつ非磁性であるという点から好ましい。

この化合物中のチタン化合物の量は、チタン成分を Ti 原子換算で Fe 原子に対して10～45重量%の範囲が好ましい。10重量%未満の場合には、得られる黒色顔料粒子粉末の磁化値が大きくなる。45重量%を超える場合には非磁性の黒色顔料粒子粉末が得られるが、 TiO_2 の生成量が多くなるため L^* 値が高くなる。

【0025】

本発明に用いる金属材料は、X線回折装置により確認できる。粉末X線回折測定は理学電機PINT1100を用い、管球をCu、管電圧—電流を50kV—30mAの条件で広角ゴニオメーターを用いて測定した。

【0026】

黒色金属材料の比表面積は1.3～80m²/gの範囲であり、トナー中の分散性の観点から1.5～30m²/g範囲にあることが特に好ましい。30m²/gより大きい場合には、含有量によるが、金属材料がフィラーとして作用し、低温定着性に寄与しにくい。1.5m²/gより小さい場合には、着色性が不十分となる。本発明における金属材料の比表面積は、自動比表面積測定装置 GEMINI 2360（島津—マイクロメリティックス社製）を用いて、窒素ガスを吸着させて BET多点法により測定した値である。

【0027】

黒色金属材料の真比重は4.0～5.0g/cm³であることが好ましい。この範囲の金属材料を使用することにより、トナーの真比重を適度に高くし、トナーとキャリアとの攪拌において、比重差が小さくなるために攪拌効率に優れる。本発明における金属材料の真比重測定は、空気比較式比重計930形（ベックマン・ジャパン（株）製）を用いて行った。

【0028】

この金属材料の含有量は、結着樹脂100重量部に対して10～50重量部であることが好ましく、特に好ましくは15～25重量部である。10重量部より

少ない場合には低温定着化への効果が少なく、着色力も低下する。50重量部より多い場合には、トナー中での分散性が悪化し、帯電性の低下により現像性が悪化すると同時に、定着性も劣るような不具合もみられる。

【0029】

このような金属材料は、例えば、粒子表面をチタン化合物で被覆したマグネタイト粒子粉末、マグネタイト粒子粉末とチタン化合物との混合粉末、又は粒子表面をチタン化合物で被覆したヘマタイト粒子粉末を還元して得られた還元粉末のそれぞれを、非酸化性雰囲気下700℃以上の温度で加熱焼成した後粉碎する方法によって得られる。粒子表面をチタン化合物で被覆したマグネタイト粒子粉末を原料として用いる場合には、磁化値が小さい粒子が得られやすく非磁性という点から好ましい方法である。

マグネタイト粒子粉末、ヘマタイト粒子粉末としては、粒状、球状、針状等いかなる形態の粒子でもよく、また、大きさは0.03～1.5μm程度の粒子を使用することができる。

【0030】

原料粒子のサイズと生成物粒子のサイズは相関があり、小さいサイズの原料粒子を用いると小さいサイズの生成物粒子が、大きいサイズの原料粒子を用いると大きいサイズの生成物粒子が得られる傾向にある。

チタン化合物としては、チタンの含水酸化物、水酸化物、酸化物のいずれをも使用することができる。マグネタイト粒子粉末と混合する場合には水溶性のチタン化合物を用いるのが好ましい。

非酸化性雰囲気としては、N₂ガス等を用いることができる。雰囲気が酸化性である場合には、目的とする黒色酸化鉄化合物を得ることができない。

【0031】

加熱焼成温度は、700℃以上であることが必要である。700℃未満である場合には、酸化鉄とチタン化合物の固相反応が十分生起せず、目的とする黒色顔料粒子粉末が得られない。

粉碎は通常用いられるボールミル、アトライター、振動ミル等の粉碎機を用いて行うことができる。

【0032】

上記方法において、必要により、加熱焼成前にあらかじめ周知の焼結防止剤で原料粒子を被覆しておいてもよい。この場合には、加熱焼成時における粒子及び粒子相互間の焼結を防止することができ、分散性に優れた黒色顔料粒子粉末を得ることができる。本発明の目的とする黒色顔料粒子粉末の諸特性を損なわない焼結防止剤としては、Al、Ti、Si、Zr及びPから選ばれた元素の1種又は2種以上からなる化合物を用いることができる。焼結防止剤の量はFe及びTiに対して0.1～15.0原子%である。十分な焼結防止効果を得る為には0.1原子%以上であることが好ましく、15.0原子%を超える場合には、生成する黒色顔料粒子粉末中にマグネタイトが混在し、非磁性の黒色酸化鉄化合物を得ることが困難となる。

【0033】

更に黒色度を高めるため、黒色染顔料、青色染顔料をメカノミル（岡田精工社製）又はメカノフェュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）を用いて黒色顔料粒子表面に固定させることが好ましい。黒色染顔料としては鉄黒、アニリンブラック、グラファイト、フラーレン等が、青色染顔料としてはコバルトブルー、アルカリブルー、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0034】

トナーを構成する結着樹脂は、先に記述したように結晶性を有するものと非晶性樹脂を含有するものである。本発明においては、結晶性を有するポリエステル樹脂と非晶性樹脂とが、お互いに非相溶の相分離構造を形成することにより、シャープメルト性を持ち低温定着化に寄与する結晶性を有するポリエステル樹脂と、トナーの弾性を高め耐オフセット性に寄与する非晶性樹脂との、異なる特性が発現され、低温定着性と広い定着温度範囲の確保が可能となる。相分離構造を形成しない場合は、このような効果は得られない。

【0035】

結晶性を有する樹脂の含有と非晶性樹脂との相分離構造は、トナーの粉末X線回折装置によるX線回折パターン測定により確認できる。これは、結晶性を有するポリエステル樹脂が結晶性を保持した状態で非晶性樹脂と相分離した状態で存在するため、結晶性を有するポリエステル樹脂に帰属される回折ピークが、少なくとも $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ の位置に存在する。相分離構造が形成されていない場合は、結晶性を有するポリエステル樹脂の結晶構造が維持されずに、非晶性樹脂と相溶するために結晶性を有する樹脂に帰属される回折ピークが現れない。

【0036】

両者の相分離構造は、トナー断面の透過型電子顕微鏡（TEM）による観察からも確認できる。着色剤が結晶性を有するポリエステル樹脂中に分散せず、非晶性樹脂中に選択的に分散するため、着色剤の存在しない箇所が島状に存在することを確認する。

【0037】

本発明の結晶性を有するポリエステル樹脂は、シャープメルト性を発現し、かつ耐オフセット性や保存性を悪化させない含有量として、結着樹脂中に50重量%以下、1～50重量%含有させることが好ましい。より好ましくは3～30重量%である。1重量%より少ない場合には低温定着性となりにくく、50重量%より多い場合には、トナー中の分散性が悪くなりやすく、着色剤やワックスの分散不均一を引き起こし、それによる問題を生じやすい。

【0038】

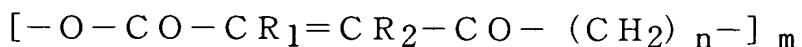
結晶性を有するポリエステル樹脂の融点は定着下限温度に影響するため、保存性などの問題を生じない範囲で低いことが好ましく、本発明においては80～130℃であることが好ましい。融点が上記範囲以下では、シャープメルト性を有し、低温定着性に効果を発現しやすい結晶性を有するポリエステルは合成が困難であり、130℃を超える場合には定着下限温度が高くなるため低温定着性が得られなくなる。ここで、結晶性を有するポリエステル樹脂の融点とは、DSC測定での2回目の昇温時における最大吸熱ピーク温度を指す。

【0039】

本発明の結晶性を有するポリエステル樹脂は、炭素数2～20のジオール化合

物、及びこれらの誘導体を含有するアルコール成分と、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸など多価カルボン酸化合物、及びこれらの誘導体を含有する酸成分とを用いて合成される脂肪族系ポリエステルである。特に、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の炭素数2～6の直鎖のアルキレングリコール及びこれらの誘導体を含有するアルコール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸などの脂肪族ジカルボン酸、及びこれらの誘導体を含有する酸成分とを用いて合成される、一般式(1)で表される脂肪族系ポリエステル樹脂が好ましい。

一般式(1)



(一般式(1)中、n、mは繰返し単位の数、R₁、R₂は炭化水素基を表す。)

【0040】

また、ポリエステルの結晶性及び軟化点の観点から、非線状のポリエステル樹脂を合成するために、アルコール成分にグリセリンなどの3価以上の多価アルコールを追加したり、酸成分に無水トリメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸などを追加して縮重合を行なってもよい。

この樹脂の結晶性の存在は粉末X線回折装置による回折パターンで確認できる。本発明の結晶性を有するポリエステル樹脂は、少なくとも2θ=19～20°、21～22°、23～25°、29～31°の位置に回折ピークが現れることで確認することができる。

【0041】

一方、非晶性樹脂は従来公知の樹脂がすべて使用可能である。例えば、ステレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変成マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹

脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、石油系樹脂、水素添加された石油系樹脂などがある。これら中でも芳香族化合物を成分として含有するスチレン系樹脂やポリエステル樹脂が好ましい。特に好ましいものはポリエステル樹脂である。

【0042】

ポリエステル樹脂は多価アルコールと多価カルボン酸から合成される。多価アルコールや多価カルボン酸は、結晶性ポリエステル樹脂（A）に使われる成分が使用可能であり、これ以外にもビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、イソフタル酸、テレフタル酸及びそれらの誘導体などがある。これらの樹脂は単独使用に限らず、2種以上併用することも可能である。

【0043】

非晶性樹脂は、結晶性を有するポリエステル樹脂の低温定着化への効果を妨げることなく、耐ホットオフセット性を満足するトナーを得るために、T_gが40～70℃、F_{1/2}温度が120～160℃であることが好ましい。T_gが40℃未満の場合は、トナーの耐熱保存性が著しく悪化し、ブロッキングを生じる。逆に70℃を超える場合はトナーの低温定着性が悪化する。F_{1/2}温度が120℃未満の場合はホットオフセット性が悪化し、160℃を超える場合は高弾性となりやすく、トナー構成材料を分散させる時のシェアが高くなり、分散しにくいという不具合が生じる。また低温定着性が悪化する。ここで、非晶性樹脂のT_gとは、DSC測定での2回目の昇温時における接線法より求めたガラス転移温度（T_g）を指す。

【0044】

本発明のトナーは離型剤を含有し、離型剤の融点は70～90℃が好ましい。70℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、90℃を超えると低温での離型性が発現されず、耐コールドオフセット性の悪化、定着機への紙の巻付きなどが発生する。ここで、離型剤の融点とは、DSC測定での2回目の昇温時における吸熱ピーク温度をさす。

【0045】

離型剤としてのワックスは、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリブ

ロピレン等の低分子量ポリオレフィンワックスやフィッシャートロプシュワックスなどの合成炭化水素系ワックス、蜜ろう、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、モンタンワックスなどの天然ワックス類、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックス類、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸などの高級脂肪酸、及び高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸アミドなど、及びこれらの各種変成ワックスがあり、これらは1種あるいは2種以上を併用することも可能である。これら離型剤の使用量は、トナー樹脂成分100重量部に対し1～20重量部、好ましくは3～10重量部である。

【0046】

本発明のガラス転移温度（T_g）や融点の測定には、島津製作所製 熱分析装置DSC-60を使用し、温度範囲20℃～150℃、昇温速度10℃/minで測定したものである。また、2回目の昇温を行なう際には、1回目の昇温後、保持時間なしで、降温速度10℃/minで測定開始温度まで下げた。

本発明のF_{1/2}温度は、島津製作所製 高架式フローテスターCF-500を使用し、ダイス径1mm、加圧10kgf/cm²、昇温速度3℃/minの条件下で1cm²の試料を溶融流出させた時のストロークが、流出開始点から流出終了点までのストローク変化量の1/2になる時の温度である。

【0047】

本発明のトナーは黒色金属材料を着色剤として兼ねるが、本発明の金属材料に鉛、スズ、アルミニウム、アンチモン、ナトリウム、マグネシウム、リン、イオウ、カリウム、カルシウム、クロム、コバルト、セレン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、ニッケル、タンクステン、バナジウム、亜鉛、塩素、炭素などの化合物を添加したものも使用できる。また前記金属材料に従来公知のカーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブラックなどのアジン系色素、金属塩アゾ色素などの黒色着色剤を併用して使用することや、銅フタロシアニンブルーなどの青色系着色剤を補色として併用することも可能である。

【0048】

本発明のトナーは、必要に応じて帶電制御剤を含有することも可能である。帶

電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、リンの単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。特にサリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩が好ましく、その金属として、アルミニウム、亜鉛、チタン、ストロンチウム、ホウ素、ケイ素、ニッケル、鉄、クロム、ジルコニウムなどがあげられる。これらの帶電制御剤の使用量は、結着樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100重量部に対して、0.1～1.0重量部の範囲で用いられる。好ましくは、1～5重量部の範囲がよい。

【0049】

本発明のトナー粒径については特に限定的でないが、細線再現性などに優れた高画質を得るために、体積平均粒径が $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。本発明においてはトナーの真比重が高めであるため、粉碎、分級工程においてトナーの捕集が容易であり、粉碎効率に優れトナーの小粒径化に適している。また、小粒径化が進むとトナー自体の付着力が高くなることから、トナーによる帶電付与部材などへの汚染が起こりやすくなり、帶電付与部材などの能力が低下しやすく、地肌汚れやトナー飛散に対する余裕度がなくなりやすいが、本発明の金属材料を使用するトナーはカーボンブラックほど帶電能力が低下しにくくないため、小粒径トナーに特に有効である。トナーの体積平均粒径は種々の方法によって測定可能であるが、本発明では、米国コールター・エレクトロニクス社のTAIIが用いられる。

【0050】

本発明のトナーの製造方法としては、トナー構成材料を溶融混練後、粉碎分級して得る方法が、従来の方法として一般的であるが、この方法に限らず、重合法なども含めてさまざまな方法が可能である。

重合法としては懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等が可能であり、重合法

とは異なるが溶解懸濁法、ポリマー懸濁法等の他、伸長反応法等が使用が可能である。

【0051】

本発明のトナーには、必要に応じて流動性改良剤を添加することも可能である。流動性改良剤としては、疎水性シリカ、酸化チタン、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム等、従来公知のいかなる流動性改良剤をも単独あるいは混合して使用できるが、特に疎水性シリカ又は酸化チタンが流動性向上、帯電安定化及び画質安定化の点で優れている。より好ましくは疎水性シリカと酸化チタンを組み合わせて用いる場合で、流動性と帯電性の安定した良好なトナーを得ることができる。これらの流動性改良剤の使用量は、トナー100重量部に対し、0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部である。

【0052】

本発明のトナーは、一成分現像剤としても、キャリアと組み合わせてなる二成分現像剤としても用いることができる。

本発明のトナーを、一成分現像剤あるいは二成分現像剤いずれで用いる場合においても、トナーは容器に充填され、トナーが充填された容器は、画像形成装置とは別途に流通され、ユーザーが画像形成装置に装着して画像形成するのが、一般的である。

前記容器として用いられるものは限定的でなく、従来のボトル型あるいはカートリッジ型に限らず用いられる。

【0053】

また、画像形成装置とは電子写真法によって画像を形成するための装置であれば限定されず、例えば複写機とかプリンターが包含される。

本発明では、トナー像を担持した支持体を、2本のローラの間を通過させる事によってトナー像の加熱定着を行う定着装置において、トナー像支持面と接触する側の定着ローラが非弾性ローラである定着装置において、本発明のトナーを使用することにより、従来以上の低温定着と広い定着温度範囲を確保することが可能となる。

【0054】

特に、本発明では従来の定着装置より面圧の低いローラ定着装置を使用することが有効である。これによりトナーの低温定着化だけでなく、定着部材が低熱容量となり定着装置の電源を入れてからスタートまでの待機時間が短縮されるので、省エネルギー化が可能となる。

特に、トナー像を担持した支持体を、2本のローラの間を通過させる事によってトナー像の加熱定着を行う定着装置において、トナー像支持面と接触する側の定着ローラの厚みが1.0mm以下、2本のローラ間に加える面圧（ローラ荷重／接触面積）が $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の定着装置に、本発明のトナーを使用することが有効である。

【0055】

本発明のトナーのように、シャープメルト性をもち、熱伝導率が高めのトナーをこのような低熱容量の定着装置で定着することは、熱量の損失が少なく効率のよい定着方式となる。

【0056】

本発明に用いられる熱ローラ定着装置の例は図1に示されるものである。1は定着ローラ、2は加圧ローラをそれぞれ表している。定着ローラ1はアルミニウム、鉄、ステンレス又は真鍮のような、高熱伝導体から構成された金属シリンダー3の表面にR T V、シリコンゴム、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル（PFA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のようなオフセット防止層4が被覆されている。定着ローラ1の内部には、加熱ランプ5が配置されている。加圧ローラ2の金属シリンダー6は定着ローラ1の金属シリンダー3と同じ材質が用いられる場合が多く、その表面にはPFA、PTFEなどのオフセット防止層7が被覆されている。また、必ずしも必要ではないが、加圧ローラ2の内部には加熱ランプ8が配置されている。定着ローラ1と加圧ローラ2は、両端のバネにより圧接され回転する。この定着ローラ1と加圧ローラ2の間に未定着トナー像Tの画像受像体（記録材）Sを通過させ定着を行う。

【0057】

このような装置において、定着ローラの厚みが1.0mm以下であることによ

り、定着ローラの温度立ち上がり特性が改善され、極めて短時間で所望の温度まで立ち上げることができる。より好ましい定着ローラの厚みは、用いる材料の強度、熱伝導率により異なるが0.2～0.7mmである。ローラ面圧は高い方がトナー像の定着には有利であるが、前記定着ローラの厚みを1.0mm以下としたこの定着装置では、ローラの歪みを、招くため大荷重は加えられず、その荷重は 1.5×10^5 Pa以下であり、好ましくは $0.5 \sim 1.0 \times 10^5$ Paである。面圧はローラ両端に加えられる荷重をローラ接触面積で割った値である。ローラ接触面積は、定着可能温度まで加熱したローラ間にOHP用紙のような、加熱により表面性の大きく変化するシートを通過させ、途中で停止し数10秒間保持した後排出し、表面性の変化した箇所の面積を求める。

【0058】

図2は、本発明に係る画像形成方法に用いられる装置の一例を示す概略構成図である。

図2において、像担持体である感光体11は図中の矢印方向（反時計回り）に回転され、帯電ローラ12により一様に帯電される。その後、図示しない露光部からの原稿像の露光あるいは図示しない光書き込み装置からのレーザ光による光書き込み等により像露光され、感光体11上には静電潜像が形成される。現像装置13内には、現像剤14が入っている。この現像剤14には、キャリアとトナーの混合体である二成分現像剤が用いられる。現像剤14を攪拌すると、摩擦帶電によりトナーが帯電する。現像装置13の感光体11との対向位置には、内部に複数の磁石あるいは複数の磁極を有するマグネットローラが配設された現像スリーブ15が配置されており、現像剤14は磁力により現像スリーブ15上に担持されて感光体11との対向位置に搬送され、感光体11上の静電潜像をトナーで現像する。

【0059】

感光体11の回転方向で現像装置13の下流側には転写ベルト16が配設されており、この転写ベルト16は駆動ローラと従動ローラに張架されて図中の矢印方向に回動される。また、転写ベルト16は図示しない接離機構により感光体11に対して接離可能に設けられており、転写時には感光体11に接触してニップ

部を形成し記録材Sを搬送する。また、転写ベルト16の裏面側にはバイアスローラ16aを介して図示しない電源によりトナーと逆極性の電圧（転写出力）が印加されている。

【0060】

図示しない給紙部から搬送された記録材Sは、感光体11への作像タイミングに合わせてレジストローラ28により感光体11と転写ベルト16のニップ部に給紙され、感光体11上に現像されたトナー像は、上記転写ベルト16と感光体11間の電界により、感光体11と転写ベルト16の間に挟まれた記録材S上に転写される。トナー像が転写された記録材Sは、その後、転写ベルト16により搬送され、図1に示すような定着装置を通り抜け、この際、トナー像は記録材上に熱溶着される。そして定着後の記録材Sは図示しない排紙部に排紙される。一方、転写しきれずに感光体上に残ったトナーは、クリーニングブレード17により堰き止められ、回収ばね18により回収コイル19の上に入れられる。そして回収コイル19によりトナーはリサイクルトナーとして、現像装置13に戻される。またクリーニング後の感光体11は除電ランプ30で除電される。

【0061】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

本発明の各実施例で作製したトナーの評価は以下の方法で行った。また、評価にあたり現像剤が必要な場合には、トナー4重量部とシリコンコートフェライトキャリア（粒径45μm）96重量部とを、ターブラーミキサーで攪拌して適当な帯電量の現像剤とした。

【0062】

保存性

トナー約20gを20mlのガラス瓶に入れ、50回タッピングを行ないトナーを密に固めた後、50℃の恒温槽に24時間放置し、その後針入度を測定した。密に固めた後のトナー高さに対する針入度の%から判断した。△、×以外ならば保存性に問題ないレベルである。

◎：90～100%

○：75～90%

□：50～75%

△：25～50%

×：25%以下

【0063】

定着特性

リコー社製複写機 IMAGO NEO350を改造して、本来の定着装置を取り外して別の定着装置を取り付けられるようにし、定着装置の設定温度を変えられるようにした。これに実施例に示すトナー、現像剤、定着装置、リコー製タイプ6200紙をセットし複写テストを行った。

【0064】

評価に使用した定着装置は次の2種類である。

①図1示す熱ローラ定着装置で、以下の構成のもの。

定着ローラの金属シリンダーがSUSで厚さ3.0mm

定着ローラのオフセット防止層がPTFEで厚さ20μm

加圧ローラの金属シリンダーがSUSで厚さ2mm

加圧ローラのオフセット防止層が厚さ4μmのシリコンゴムの上に厚さ

50μmのPFA

面圧2.5×10⁵Pa

線速180mm/sec

②図1示す熱ローラ定着装置で、以下の構成のもの。

定着ローラの金属シリンダーがアルミニウムで厚さ0.5mm

定着ローラのオフセット防止層がPTFEで厚さ16μm

加圧ローラの金属シリンダーがアルミで厚さ1mm

加圧ローラのオフセット防止層が厚さ3μmのシリコンゴムの上に厚さ

30μmのPFA

面圧9×10⁴Pa

線速180mm/sec

【0065】

定着温度を変化させてコールドオフセット発生温度とホットオフセット発生温度を求めた。なお、耐オフセット性の評価条件は紙送りの線速度を 50 mm/s とオフセット発生に対して厳しい条件に設定した。

コールドオフセット発生温度（低温定着性）

（×、××以外ならば、従来以上の低温定着化となっている）

◎…120℃未満

○…120～130℃

△…130～140℃

×…140～150℃

××…150℃以上

ホットオフセット発生温度（耐ホットオフセット性）

（×、××以外ならば、耐オフセット性がある）

◎…210℃以上

○…200～210℃

△…190～200℃

×…180～190℃

××…180℃未満

【0066】

画像濃度

黒ベタ画像を作製し、その画像の任意の 6箇所の位置の画像濃度をマクベス濃度計で測定し、ID の平均値から以下の 5段階で評価した。なお、上市されているカーボンブラックを用いた黒トナーの画像濃度は□レベルである。

◎…大変高い、○…高い、□…普通、△…低い、×…大変低い

【0067】

地肌汚れ

100万枚の画像出力後に白ベタ画像を出力し、その画像の任意の 6箇所の位置の画像濃度をマクベス反射濃度計で測定し、その ID について以下の判断基準により 5段階で評価を行った。なお、まったく地肌汚れがない状態は、紙の反射濃度と同等な値であり、その値が大きいほど地肌汚れは悪い結果となる。

◎…大変良い、○…良い、□…普通、△…悪い、×…大変悪い

【0068】

トナー飛散

100万枚の画像出力後に、複写機内部のトナー飛散の状態を以下の5段階で評価した。なお、通常のカーボンブラックを用いている黒トナーは□レベルである。

◎…大変良い、○…良い、□…普通、△…悪い、×…大変悪い

【0069】

細線再現性

主走査、副走査方向ともに、600dot/inch、150line/inchの1ドット格子ライン画像を出力し、ライン画像の切れ、かすれを5段階で目視評価した。

◎…大変良い、○…良い、□…普通、△…悪い、×…大変悪い

【0070】

実施例 1

樹脂1 (表1)	70 重量部
樹脂5 (表2)	30 重量部
金属材料1 (表3)	20 重量部
カーボンブラック	1 重量部
ポリエチレンワックス (融点 120℃)	5 重量部
サリチル酸亜鉛塩	2 重量部

上記のトナー構成材料をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、2軸押し出し機にて混練し、冷却後、体積平均粒径が $11 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるように粉碎、分級を行ない母体トナーを得た。混練条件については、混練機出口での混練品の温度が120℃付近になるように、混練機の温度設定を行った。得られたトナー母体に疎水性シリカ0.5wt%と酸化チタン0.3wt%を添加混合し、最終的なトナーとした。

このトナーの評価結果を表4に示す。なお、定着性の評価には定着装置①を使用した。

【0071】

実施例2

実施例1のトナーについて、定着評価に定着装置②を使用し評価した。評価結果を表4に示す。

【0072】

比較例1

実施例1のトナー構成材料の金属材料を加えず、カーボンブラック10部にする以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

このトナーの評価結果を表4に示す。なお、定着性の評価には定着装置①を使用した。

【0073】

比較例2

比較例1のトナーについて、定着評価に定着装置②を使用し評価した。評価結果を表4に示す。低温定着化となりやすい装置でも、金属材料を含有する場合ほど大きな低温化効果は得られなかった。

【0074】

実施例3

実施例1と同じトナー構成材料を使用し、体積平均粒径が $6.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるように粉碎、分級を行う以外は実施例1と同様の方法で母体トナーを得た。得られたトナー母体に、疎水性シリカ0.8wt%と酸化チタン0.4wt%を添加混合し最終的なトナーとした。

このトナーの評価結果を表4に示す。実施例1より細線再現性が良くなり、粒径が小さくなつたが地肌汚れやトナー飛散の程度は悪くならなかつた。

【0075】

実施例4

樹脂2（表1）	30重量部
樹脂5（表2）	70重量部
金属材料2（表3）	20重量部
カーボンブラック	1重量部
ポリエチレンワックス（融点90℃）	5重量部

サリチル酸亜鉛塩

2 重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。結晶性を有するポリエステル樹脂の融点が低くなつたことで、より低温定着性のトナーとなつた。また、ワックスの融点90℃は低温定着性を阻害しない温度であった。

【0076】

実施例5

樹脂2 (表1)	20 重量部
樹脂6 (表2)	80 重量部
金属材料2 (表3)	25 重量部
カルナバワックス (融点83℃)	5 重量部
サリチル酸亜鉛塩	2 重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。安全性に問題があるカーボンブラックを除いたトナーであり、着色度の高いトナーが得られた。また、金属材料の含有量が多いが、現像量が少なくなることなく、地肌汚れやトナー飛散も問題ないレベルであった。

【0077】

実施例6

実施例5の金属材料2を25部から金属材料3を20部に変える以外は、実施例5と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。実施例5のトナーより低温定着性が劣ることから、非表面積はこの金属材料ほど大きくないほうが好ましいことが確認される。

【0078】

実施例7

樹脂3 (表1)	15 重量部
樹脂6 (表2)	85 重量部
金属材料4 (表3)	20 重量部
カルナバワックス (融点83℃)	5 重量部

サリチル酸鉄

1 重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。カーボンブラックやP R T R物質を含有しないトナーとなった。

【0079】

実施例8

樹脂4 (表1)	20 重量部
樹脂7 (表2)	80 重量部
金属材料5 (表3)	20 重量部
カルナバワックス (融点83°C)	5 重量部
サリチル酸鉄	1 重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。結晶性を有する樹脂の融点が実施例7の場合より低いが、低温定着性が劣った。金属材料中のTi含有量が多いことと真比重が小さいことから、副生成物の酸化チタンが多く金属材料としての効果が少なかつたと考えられる。画像濃度が低いのも酸化チタンが多いことによると考えられる。この結果より、Ti含有量はこの金属材料ほど多くないほうが好ましいことが確認される。また保存性がきわめて優れたレベルでないことから、結晶性を有するポリエステル樹脂の融点はこれほど低くないほうが好ましいことが確認される。

【0080】

実施例9

実施例8の金属材料5を金属材料6 (表3) を20重量部に変え、銅フタロシアニンブルー顔料を0.8重量部を加える以外は、実施例8と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。この結果からa*値及びb*値は-0.1～+0.1であるほうが補色を加える必要がなく、好ましいことが確認される。

【0081】

実施例10

樹脂3 (表1)	20 重量部
樹脂6 (表2)	80 重量部
金属材料1 (表3)	50 重量部
カルナバワックス (融点83°C)	5 重量部
サリチル酸鉄	1 重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。金属材料の含有量が多すぎると低温定着化を阻害するため、これほど含有量が多くないほうが好ましいことが確認された。

【0082】

比較例3

実施例10の金属材料1を金属材料7 (表3)を25部に変える以外は、実施例10と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。現像量が少なく高い画像濃度が得られなかった。

【0083】

実施例11

樹脂2 (表1)	50 重量部
樹脂7 (表2)	50 重量部
金属材料3 (表3)	15 重量部
カーボンブラック	3 重量部
カルナバワックス (融点83°C)	5 重量部
サリチル酸鉄	1 重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。実使用上問題を生じるトナーとなるまでに十分な余裕がないことから、結晶性を有するポリエステル樹脂の量がこれより多くならないほうが好ましいことが確認された。

【0084】

実施例12

樹脂3 (表1)	20 重量部
樹脂8 (表2)	80 重量部

金属材料4 (表3)	20重量部
カルナバワックス (融点83℃)	5重量部
サリチル酸鉄	1重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。樹脂8のT_gが高いために、結晶性を有するポリエスチル樹脂や金属材料の、低温定着化への効果が効率よく発現されなかった。非晶性樹脂のT_gが樹脂8ほど高くないほうが好ましいことが確認された。

【0085】

比較例4

樹脂6 (表2)	55重量部
樹脂9 (表2)	45重量部
カーボンブラック	10重量部
カルナバワックス (融点83℃)	5重量部
サリチル酸鉄	1重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。従来以上の低温定着性は得られなかった。

【0086】

比較例5

樹脂2 (表1)	35重量部
樹脂7 (表2)	65重量部
カーボンブラック	12重量部
カルナバワックス (融点83℃)	5重量部
サリチル酸鉄	1重量部

上記トナー構成材料について実施例3と同様の方法でトナーを作製した。このトナーの評価結果を表4に示す。着色剤を分散しない結晶性を有するポリエスチル樹脂の含有量が多いため、カーボンブラック量を多くしたところ、地肌汚れやトナー飛散の程度が悪かった。

【0087】

【表1】

表1

	組成		粉末X線回折 ピークの存在*	融点 (°C)
	酸成分	アルコール成分		
樹脂1	フマル酸、無水トリ メリット酸	エチレングリコール、 1,6-ヘキサンジオール	あり	132
樹脂2	フマル酸	1,4-ブタンジオール、 1,6-ヘキサンジオール	あり	100
樹脂3	フマル酸、コハク酸	エチレングリコール、 1,6-ヘキサンジオール	あり	90
樹脂4	フマル酸	エチレングリコール、 1,6-ヘキサンジオール	あり	79

【0088】

【表2】

表2

	樹脂種類	粉末X線回折 ピークの存在*	Tg(接線 交点) °C	F _{1/2} 温度 °C
樹脂5	ステレン/アクリル酸メチル共重合樹脂	なし	63	149
樹脂6	ポリエステル樹脂 酸成分(フマル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸) アルコール成分(BPA-PO)	なし	60	148
樹脂7	ポリエステル樹脂 酸成分(フマル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸) アルコール成分(BPA-EO、BPA-PO)	なし	61	156
樹脂8	ポリエステル樹脂 酸成分(テレフタル酸、マレイン酸) アルコール成分(BPA-EO、BPA-PO)	なし	71	158
樹脂9	ポリエステル樹脂 酸成分(テレフタル酸、フマル酸) アルコール成分(BPA-EO、BPA-PO)	なし	65	92

* 粉末X線回折ピークの存在

「あり」…少なくとも $2\theta = 19 \sim 20^\circ$ 、 $21 \sim 22^\circ$ 、 $23 \sim 25^\circ$ 、
 $29 \sim 31^\circ$ にピークが存在する。

「なし」…全くピークが存在しない、あるいは上記範囲にピークが存在しない

範囲がある。

【0089】

【表3】

表3

	金属種	σ_s	L*	a*	b*	Ti量	比表面積	真比重
		emu/g				wt%	m ² /g	g/cm ³
金属材料1	Fe, Mn, Al	39.3	17.9	0.1	-0.7	-	28	4.2
金属材料2	Fe, Mn, Cu, Ti	1.8	18.4	0.0	-0.3	12	15	4.4
金属材料3	Mn	0.5	11.4	0.3	0.1	-	40	4.5
金属材料4	Fe, Ti	12.5	9.7	-0.1	0.3	25	19	4.5
金属材料5	Fe, Ti	6.5	19.3	0.1	-0.3	46	1.4	3.9
金属材料6	Fe, Ti	8.4	12.8	1.3	0.8	16	12	45
金属材料7	Fe, Cu	75	14.8	0.1	0.4	-	14	4.4

【0090】

【表4】

表4

	粉末X線回折ピークの存在**	定着装置	低温定着性	耐ホットオフセット性	保存性	画像濃度	地肌汚れ	トナー飛散	細線再現性
実施例1	あり	①	□	○	○	□	○	○	□
実施例2	あり	②	○	○	○	□	○	○	□
比較例1	あり	①	△	○	○	□	□	□	□
比較例2	あり	②	△	○	○	□	□	□	□
実施例3	あり	②	○	○	○	□	○	○	○
実施例4	あり	②	○	○	○	□	○	○	○
実施例5	あり	②	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	あり	②	□	○	○	○	○	○	○
実施例7	あり	②	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	あり	②	○	○	□	□	○	○	○
実施例9	あり	②	○	○	□	○	○	○	○
実施例10	あり	②	□	○	○	○	○	○	○
比較例3	あり	②	○	○	○	×	○	○	×
実施例11	あり	②	○	□	□	□	○	○	○
実施例12	あり	②	□	○	○	○	○	○	○
比較例4	なし	②	△	○	○	□	○	○	○
比較例5	あり	②	○	○	○	□	×	△	○

**粉末X線回折ピークの存在

「あり」…少なくとも $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ にピークが存在する。

「なし」… $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ にピークが存在しない。

【発明の効果】

本発明のトナーは、優れた低温定着性を有し、耐オフセット性や保存性に問題がなく、長期の使用においても地肌汚れやトナー飛散が起きず、良好な画像を得ることができる。又、かかるトナーを用いた低温定着方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用する熱定着ローラの一例の説明図である。

【図2】

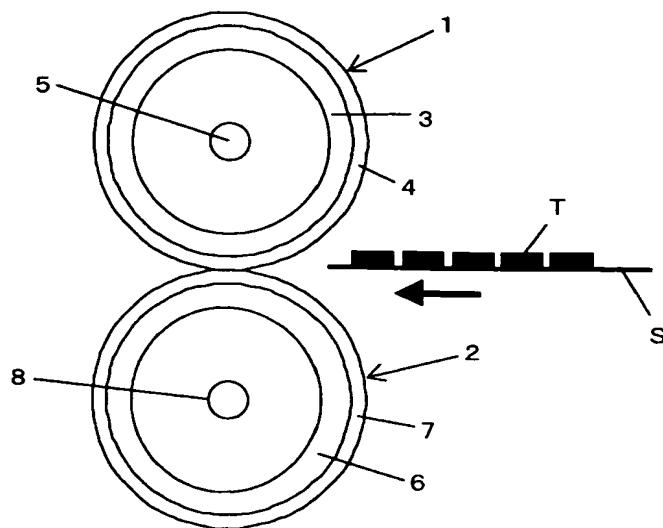
本発明を適用する画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

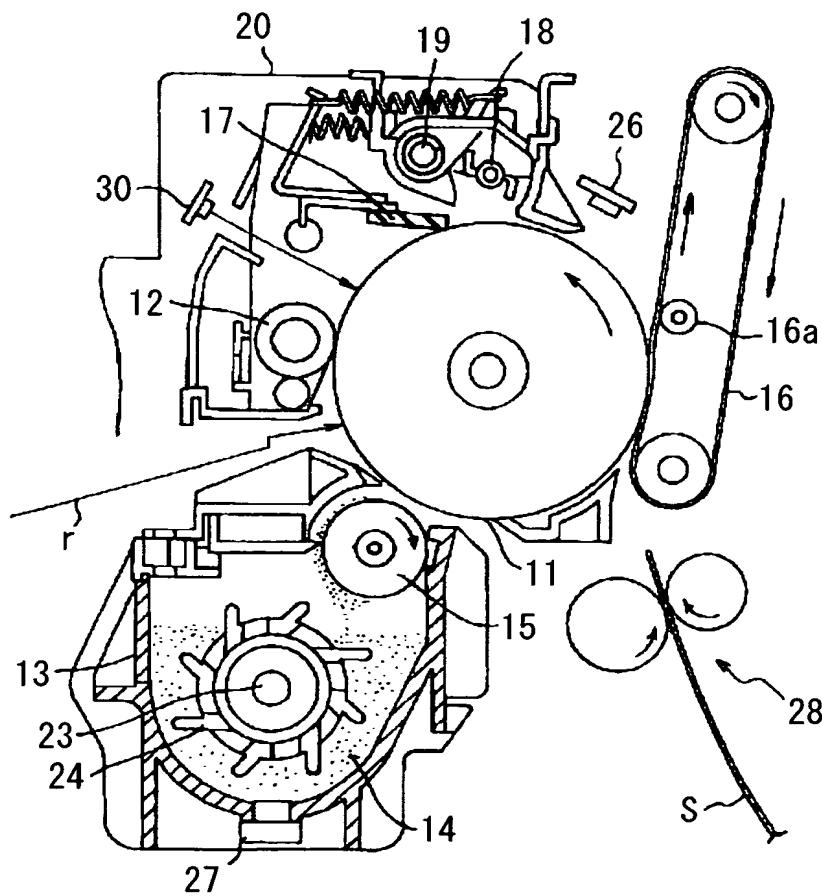
- 1 定着ローラ
- 2 加圧ローラ
- 3、6 金属シリンダー
- 4、7 オフセット防止層
- 5、8 加熱ランプ
- 1 1 感光体（像担持体）
- 1 2 帯電ローラ
- 1 3 現像装置
- 1 4 現像剤
- 1 5 現像スリーブ（現像剤担持体）
- 1 6 転写ベルト（転写手段）
- 1 6 a バイアスローラ
- 1 7 クリーニングブレード
- 1 8 回収ばね
- 1 9 回収コイル
- 2 8 レジストローラ
- 3 0 除電ランプ
- S 画像受像体（記録材）

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 すぐれた低温定着性を有し、耐オフセット性や保存性に問題がなく、長期の使用においても、地汚れやトナー飛散がおきず、良好な画像を得ることができるトナー及びかかるトナーを用いた低温定着方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂及び金属材料を含有するトナーにおいて、結着樹脂が結晶性を有するポリエスチル樹脂と非晶性樹脂とを含有し、金属材料が飽和磁化 50 emu/g 以下の黒色金属材料であることを特徴とするトナーである。金属材料の L^* 値が 15 以下、 a^* 値および b^* 値がそれぞれ $-1.0 \sim +1.0$ が好ましい。金属材料はチタンを含有する酸化鉄含有物で、チタン成分を鉄原子に対して $10 \sim 45$ 重量% 含有し、比表面積が $1.5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重が $4.0 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ であること好ましい。

【選択図】 なし

特願2003-032687

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー